Ueber perkobaltmol...

Franz Keller

Ueber
Perkobaltmolybdate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BERN

vorgelegt von

Franz Keller

aus Aarau

BERN
Buchdruckerei Gottfr. Iseli
1904

Von der philosophischen Fakultät auf Antrag des Herrn Prof. Dr. *Friedheim* angenommen.

Bern, den 6. Mai 1903.

Der Dekan:
Prof. Dr. **Haag.**

Meiner teuren Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im anorg. chem. Laboratorium der Universität Bern Sommer- und Wintersemester 1902/1903 ausgeführt. — Es sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. C. FRIEDHEIM,

für die anregende Förderung meiner Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Des weitern bin ich den Herren *Prof. Dr. St. v. Kostanecki, Prof. Dr. J. Tambor, Prof. Dr. A. Forster* und *Prof. Dr. A. Baltzer* zu wärmstem Danke verpflichtet.

Bei einem Versuch, den Alaunen entsprechende Molybdänverbindungen darzustellen, erhielt Struve[1]) Körper von der allgemeinen Form

$$3\,R^{I}_2O \cdot R^{III}_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 + XH_2O$$

$$(R^{I} = K \text{ oder } NH_4 \cdot R^{III} = Fe,\ Al,\ Cr).$$

Analoge Manganverbindungen konnten von ihm nicht erhalten werden. Er beschreibt vielmehr nur Körper von der Zusammensetzung

$$5\,R^{I}_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 16\,MoO_3 + 12\,H_2O.$$

Die letzteren wurden von Péchard[2]) einer erneuten Untersuchung unterzogen und kommt derselbe zu folgender allgemeinen Formel dieser Verbindungen:

$$3\,R^{I}_2O \cdot MnO_2 \cdot 12\,MoO_3 + XH_2O.$$

Rosenheim und Itzig[3]) wiederholten die Péchard'schen Versuche, erhielten eine Ammonium-Kaliumverbindung von der Zusammensetzung

$$2(NH_4)_2O \cdot K_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 10\,MoO_3 + 5\,H_2O$$

und durch Umsetzung dieser mit Kaliumchlorid eine Verbindung

$$3\,K_2O \cdot MnO_2 \cdot 8\,MoO_3 + 5\,H_2O.$$

Bei einer Wiederholung und ausführlichen Ergänzung dieser Arbeiten gelang es Friedheim und Samelson[4]) auf verschiedenem Wege eine ganze Reihe hierher gehörender Körper zu gewinnen, deren Zusammensetzung aus folgender Zusammenstellung hervorgeht

---

[1]) Petersb. Akad. Ber. 12, 124. Journ. pract. Chem. 61, 449.

[2]) Compt. rend. 125, 29.

[3]) Z. f. anorg. Chemie 16, 76.

[4]) Z. f. anorg. Chemie 1900, 65.

1.	$2\,(NH_4)_2O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$7\ MoO_3$
2.	$3\ K_2O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$8\ MoO_3$
3.	$3\,[(NH_4)_2\,K_2]\,O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$8\ MoO_3$
4.	$3\,(NH_4)_2O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$9\ MoO_3$
5.	$3\ K_2O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$9\ MoO_3$
6.	$3\,[K_2 \cdot Mn]\,O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$9\ MoO_3$
7.	$3\,[(NH_4)_2Mn]\,O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$10\ MoO_3$
8.	$4\,[(NH_4)_2Mn]O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$10\ MoO_3$
9.	$4\,[(NH_4)_2\,Mn\,K_2]\,O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$10\ MoO_3$
10.	$4\,(NH_4)_2O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$11\ MoO_3$
11.	$4\,[K_2 \cdot Mn]O$	$\cdot\ MnO_2\ \cdot$	$11\ MoO_3$

Die Darstellung dieser Körper erfolgte auf verschiedenem Wege: Entweder wurde nach den Angaben Struves gearbeitet und zu diesem Zwecke auf Kaliummolybdat Manganochlorid und Chlor zur Einwirkung gebracht, oder Ammoniumparamolybdat mit Mangandioxydhydrat oder mit manganooxydhaltigem Mangandioxydhydrat behandelt. Dabei entstanden die Körper 6, 10 und 4. Als nach den Angaben von Péchard, beziehentlich Rosenheim und Itzig gearbeitet wurde, erhielt man durch Oxydation eines Gemenges von Ammoniumparamolybdat und Manganosulfat mit Kaliumpermanganat den Körper 7; durch Oxydation von Ammonium-Mangan-Molybdat mit Kaliumpermanganat den Körper 7 und durch Reduktion eines Gemenges von Ammoniumparamolybdat mit Kaliumpermanganat und Alkohol, je nach der Menge des Ammoniumparamolybdates, den Körper 9 beziehentlich 7.

Diesen bekannten Darstellungsmethoden fügten Friedheim und Samelson noch andere hinzu: Sie liessen auf Gemenge von Kaliumparamolybdat und Manganochlorid oder Ammoniumparamolybdat und Manganochlorid Wasserstoffsuperoxyd verschiedener Konzentration einwirken und erhielten so die Körper 2 und 11, beziehentlich 4, 11 und 1. Ferner liess sich durch Einwirkung von Ammoniumpermolybdat auf Manganichlorid der Körper 8

und durch Umsetzung der Ammoniumverbindung 4 mit Kaliumchlorid die Kaliumverbindung 5 erhalten. Des weitern gewann man durch Umsetzung von 7 mit Kaliumchlorid dieselbe Verbindung und durch Einwirkung eines Gemenges von Manganochlorid und Kaliumchlorid auf Ammoniumpermolybdat die Verbindung 3.

Schon am Schlusse ihrer Arbeit wiesen Friedheim und Samelson darauf hin, dass es möglich ist, gleichfalls zu hierher gehörenden Körpern zu gelangen, wenn man noch andere Molybdate mit höheren Chloriden des Mangans, oder Gemenge von Molybdaten und Kaliumpermanganat mit schwefliger Säure, oder schliesslich Gemenge von Molybdaten und Manganochlorid mit Persulfaten behandelt.

Friedheim und Allemann[1]) haben dann die letzteren Darstellungsmethoden näher untersucht und zu diesem Zwecke zunächst ein Gemenge von Ammoniumparamolybdat und Kaliumpermanganat der Einwirkung von wässriger schwefliger Säure ausgesetzt, wobei eine Verbindung

$$3\,[(NH_4)_2 \cdot K_2Mn)]\,O \cdot MnO_2 \cdot 9\,MoO_3 + XH_2O$$

erhalten wurde und zur Prüfung der Beständigkeit des sauren Gesamtkomplexes grössere Mengen unkrystallisiert.

Hierbei wurde stets dasselbe Verhältnis

$$MnO_2 : MoO_3 = 1 : 9$$

gefunden und nur die basischen Bestandteile verschoben sich in dem gegenseitigen Verhältnis, behalten aber stets den Gesamtwert 3 R^I_2O bei.

Auch bei der Reduktion eines Gemenges von Ammoniummolybdat und Kaliumpermanganat mit gasförmiger schwefliger Säure werden stets Körper, die sich auf diese allgemeine Formel zurückführen lassen, erhalten. Friedheim und Allemann studierten ferner die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf gemischte Lösungen von Manganochlorid und Ammoniummolybdat. Auch hierbei erhielten

[1]) Dissertation Bern 1903.

sie Körper derselben Reihe, von der allgemeinen Formel

$$3\,[(NH_4)_2 \cdot Mn]O \cdot MnO_2 \cdot 9\,MoO_3 + XH_2O$$

und durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf die gemischten Lösungen von Manganochlorid und Kaliumparamolybdat eine entsprechende Kaliumverbindung

$$3\,[K_2OMn]O \cdot MnO_2 \cdot 9\,MoO_3 + 6\,H_2O.$$

Ebenso konnte durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf gemischte Lösungen von Manganochlorid und Ammoniumparamolybdat nur ein Ammonium-Kalium-Mangano-Mangani-Molybdat dieser Reihe erhalten werden und es gelang auch schliesslich durch Einwirkung von Manganiacetat auf Ammoniumparamolybdat die hierher gehörende Ammoniumverbindung

$$3\,(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 9\,MoO_3 + 6\,H_2O$$

zu fassen.

Ueber die Natur dieser zahlreichen Verbindungen äussern sich Friedheim und Samelson dahin, dass man sie fraglos, einerseits als Derivate des MnO_2, andererseits als solche von sauren Molybdaten betrachten kann und es musste von grossem Interesse erscheinen, eine Untersuchung darüber anzustellen, ob sich nicht etwa von anderen Elementen mit analogen Oxydationsstufen ähnliche molybdänhaltige Körper ableiten lassen.

Hierbei kam noch die Ueberlegung in Betracht, dass sich nur ganz vereinzelt manganhaltige Verbindungen gewinnen liessen, in denen $MnO : MnO_2$ sich verhält genau wie 1 : 1, die sich also als Derivate des Mn_2O_3 auffassen liessen. Als geeignetestes Element fiel die Wahl auf Kobalt.

In der Tat lassen sich bei Anwendung geeigneter Methoden, von denen weiter unten die Rede sein soll, hierher gehörende Kobaltverbindungen darstellen, die sich von den gewöhnlichen Kobaltmolybdaten dadurch unterscheiden, dass sie ausser Alkalimetallen, Kobalt, Molyb-

dän und Sauerstoff noch disponiblen Sauerstoff enthalten, also mit Salzsäure gekocht Chlor abgeben.

Diese bisher unbekannten Körper sollen als «Perkobaltmolybdate» bezeichnet werden. Sie zeichnen sich durch eine prachtvoll grüne bis schwarzgrüne Färbung aus, während die Permanganmolybdate mehr oder weniger intensiv rot gefärbt sind.

Es mögen zunächst erörtert werden:

I. Die benutzten analytischen Methoden.

Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs. Bei allen im folgenden zu beschreibenden Körpern, erfolgte dieselbe in der Weise, dass die Substanz mit Salzsäure und Bromkalium destilliert und das entwickelte Chlor-Brom-Gemenge in Jodkalium eingeleitet wurde. Das freigemachte Jod wurde dann in üblicher Weise durch Titration mit Thiosulfat bestimmt.

Bestimmung des Ammoniaks. Dieselbe erfolgte durch Destillation mit reiner 30%iger Natronlauge, Auffangen des entbundenen Ammoniaks in $^1/_2$ n. Schwefelsäure und Rücktitration mit $^1/_{10}$ n. Ammoniak.

Bestimmung des Kaliums und Natriums. Dieselbe erfolgte entweder in der Weise, dass man die Lösung der Substanz in Wasser mit Merkuronitrat fällte, den Niederschlag abfiltrierte und das Filtrat zunächst mit Schwefelwasserstoff und sodann nach abermaliger Filtration mit Ammoniumsulfid behandelte. Im schliesslich erhaltenen Filtrat wurden dann die Alkalien in üblicher Weise als Sulfate bestimmt.

Bestimmung des Bariums. Dieselbe erfolgte direkt durch Fällen der wässrigen Lösung mit verd. Schwefelsäure.

Bestimmung des Kobaltes. Die wässrige Lösung der Substanz wird mit Natronlauge gekocht, mit Bromwasser versetzt, der Superoxydniederschlag abfiltriert in schwefliger Säure und Schwefelsäure gelöst, die überschüssige Säure verdampft und darauf das Kobalt in ammoniakalischer Lösung elektrolytisch gefällt.

Bestimmung des Molybdäns. Dieselbe erfolgte im Filtrat, des in eben beschriebener Weise erhaltenen Kobalt-Niederschlages in der Weise, dass man dasselbe mit Salzsäure ansäuerte, dann wieder ammoniakalisch machte, mit Ammoniumpolysulfid versetzte, sodann durch Zusatz von verd. Schwefelsäure das Sulfid fällte und es durch vorsichtiges Erhitzen in MoO_3 überführte.[1])

II. Bildungsweisen der Perkobaltmolybdate.

Hierher gehörende Verbindungen entstehen, wenn man entweder Gemenge von Kobaltoacetat und Ammonium- beziehentlich Kaliumparamolybdat mit Persulfat oder Wasserstoffsuperoxyd behandelt oder, wenn man auf Kobaltoacetat Ammoniumpermolybdat einwirken lässt. Man arbeitet zu dem Zwecke im allgemeinen so, dass man die betreffenden Lösungen in der Kälte zusammenbringt und sodann mehr oder weniger stark erwärmt. Hierbei geht die Farbe von rosa in grün über. Es entwickelt sich Sauerstoff, auch scheidet sich unter Umständen unlösliches Kobaltomolybdat aus. Aus der grün gefärbten Lösung können dann die Perkobaltmolybdate durch Krystallisation gewonnen werden.

Auf Einzelheiten der Darstellung wird weiter unten eingegangen werden.

[1]) Friedheim, quant. Analyse, 327.

III. $3(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$.

Erhalten durch

a) Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf ein Gemenge von Ammoniumparamolybdat und Kobaltoacetat.

Lässt man Ammoniumparamolybdat, Kobaltochlorid und Ammoniumpersulfat auf einander einwirken, so verändern die in der Kälte vermischten Lösungen ihre Farbe zunächst nicht. Beim Kochen entwickelt sich dann reichlich Sauerstoff, es tritt hellgrüne Färbung ein und es lassen sich aus der Lösung nach kurzer Zeit kleine, hellgrün gefärbte rhomboedrische Krystalle, die in Wasser relativ schwer löslich sind, am besten durch gestörte Krystallisation abscheiden.

Da sich aber bei dieser Darstellung stets Chlor entwickelt und in Folge dessen die Ausbeute sehr gering ist, empfahl es sich statt des Kobaltochlorides, Kobaltoacetat anzuwenden.

Dasselbe wurde aus frisch gefälltem vollständig ausgewaschenem Kobaltocarbonat durch Lösen in Essigsäure und Abdampfen bis zum Verdunsten der freien Säure, dargestellt.

Nach mehreren Versuchen wurde folgende Arbeitsweise als praktisch gefunden: 162,2 cm^3 einer 3,88 $^0/_0$igen Kobaltoacetatlösung wurden mit 125 cm^3 einer 25 $^0/_0$igen Ammoniumparamolybdatlösung gemengt, sodann 130 cm^3 einer 30 $^0/_0$igen Lösung von Ammoniumpersulfat hinzugefügt und das Ganze nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure in einer Porzellanschale auf freier Flamme

langsam erhitzt. Sobald die Sauerstoffentwicklung eintrat, färbte sich die ursprünglich rote Lösung dunkler rot, sodann violett und schliesslich grün. Sie wurde nun ca. auf 1/3 des Volumens eingedampft, siedend heiss filtriert und zur Krystallisation gestellt. Nach dem Abkühlen scheidet sich mehr oder weniger schnell ein schön grüner mikrokrystallinischer Körper aus, der bei starker Vergrösserung aus kleinen Rhomboedern besteht und dessen Farbe, je nachdem die Krystalle etwas grösser oder kleiner ausgebildet sind, etwas schwankt. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge werden sie 2 bis 3mal mit kaltem Wasser rasch abgespült und auf Ton an der Luft getrocknet. Im ganzen wurden bei dieser Darstellung 3 Fraktionen erhalten, die sämtlich, wie weiter unten zu ersehen, gleiche Zusammensetzung haben.

Der Körper hat die Zusammensetzung

$$3\ (NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\ MoO_3 + 20\ H_2O.$$

Analyse:

Angewandte Subst.	Gefunden in gr.	Prozente	
1,3182 gr.	0,9458 MoO_3	71,74 MoO_3	
1,0644 „	0,7643 „	71,80 „	
*0,4076 „	0,2926 „	71,78 „	
**1,0351 „	0,7578 „	71,89 „	71,78
***0,8982 „	0,6437 „	71,66 „	
0,4076 „	0,0221 Co	5,40 Co	
1,3182 „	0,0696 „	5,28 „	
*1,0644 „	0,0563 „	5,29 „	5,30
**1,0351 „	0,0546 „	5,26 „	
***1,1137 „	0,0560 „	5,29 „	
0,3340 „	titrirt	6,41 $(NH_4)_2O$	
0,4092 „	„	6,38 „	
0,3838 „	„	6,39 „	6,37
0,4111 „	„	6,35 „	
*0,3434 „	„	6,40 „	

Angewandte Subst.	Gefunden in gr.	Prozente	
**0,5245 gr.	titrirt	6,33 $(NH_4)_2O$	6,37
***0,3478 „	„	6,37 „	
0,3157 „	„	0,73 O disp.	7,25
0,2928 „	„	0,73 „	
0,2768 „	„	0,72 „	
*0,3412 „	„	0,73 „	
**0,2691 „	„	0,72 „	
0,2872 „	„	0.73 „	

(Die Anzahl der Sterne (*) gibt die Nummer des Anschusses an.)

Aus den für den disponiblen Sauerstoff gefundenen Werten ergibt sich folgendes Molekularverhältnis

$$Co : O\ disp. = 5{,}30/_{59} : 0{,}72/_{16} =$$
$$= 0{,}0898 : 0{,}045$$
$$\text{oder} \quad = 2 : 1$$

Es ist also ohne weiteres ersichtlich, dass der Körper auf 1 Mol. CoO 1 Mol. CoO_2 enthält. Berechnet man das Molekularverhältnis der einzelnen Bestandteile so ergibt sich

es verhalten sich Co als Co als

$(NH_4)_2O$	:	CoO	:	CoO_2	:	MoO_3	:	H_2O
= 6,37 / 52	:	2,65 / 59	:	2,65 / 59	:	71,78 / 144	:	14,39 / 18
= 0,1225	:	0,045	:	0,045	:	0,499	:	0,79
= 2,73	:	1	:	1	:	11,09	:	17,5

Demgemäss konnte der Verbindung nur die Formel

$$3\,(NH_4)_2O\ CoO\ CoO_2\ 11\,MoO_3\ 18\,H_2O$$

gegeben werden, was zu den folgenden Werten führt

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
3 $(NH_4)_2O$	156	6,99	6,37
CoO	75	3,36	3,37
CoO_2	91	4,08	4,09
11 MoO_3	1584	71,03	71,78
18 H_2O	324	14,53	14,39
	2230	100	100,00

Wie ersichtlich, stimmen hier die Werte für CoO und CoO_2 ausgezeichnet (was aber natürlich ist, da von ihnen aus als richtig zu Grunde gelegt, die Formel berechnet wurde), dagegen ist derjenige für MoO_3 um rund 0,70 % zu hoch und ebenso derjenige für $(NH_4)_2O$ um 0,60 % zu niedrig gefunden, was beides bei der Natur der betreffenden Bestimmungsmethoden ausgeschlossen erscheinen muss.

Wenn man aus den gefundenen Molekularquotienten nur den Wert für $(NH_4)_2O$ zu MoO_3 berechnet, so ergibt sich derselbe zu

$$\frac{(NH_4)_2O}{MoO_3} = \frac{0{,}123}{0{,}499} \text{ d. h. fraglos } = \frac{1}{4}$$

und ebenso ist

$$\frac{CoO}{CoO_2} \text{ wie bereits gezeigt sicher } = \frac{1}{1}$$

ausserdem ist aber

$$\frac{(NH_4)_2O}{\frac{CoO}{CoO_2}} = \frac{2{,}73}{1/1} \text{ also sehr nahe } = \frac{3}{1}$$

Setzt man auf Grund dieser Beziehungen den Wert für die Molekularquotienten von $\frac{CoO}{CoO_2}$ statt zu $\frac{0{,}045}{0{,}045}$ $= \frac{0{,}04}{0{,}04}$ so ergibt sich die Formel

$3\,(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$.

Hier stellen sich die Werte folgendermassen

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
$3\,(NH_4)_2O$	156	6,47	6,37
CoO	75	3,11	3,37
CoO_2	91	3,76	4,09
$12\,MoO_3$	1728	71,70	71,78
$20\,H_2O$	360	14,94	14,39
	2410	99,98	100,00

Ein Vergleich beider Berechnungen lässt somit die letzte Formel als die richtigere erscheinen und es kann die Differenz im Kobaltgehalt nur auf die geringere Genauigkeit der in Betracht kommenden Bestimmungsmethoden, oder die Gegenwart einer Spur von verunreinigendem Kobaltomolybdat, geschoben werden.

Die gleiche Erscheinung tritt bei manchen später zu beschreibenden Verbindungen auf und es wird auch bei diesen stets in analoger Weise bei der Formelaufstellung verfahren werden.

Der Körper löst sich in Wasser mit grüner Farbe. In 100 cm^3 einer kaltgesättigten Lösung sind 3 gr. Substanz gelöst, das spez. Gewicht derselben beträgt 1,0234.

Die kaltgesättigte Lösung des Körpers bleibt auf Zusatz von kaltgesättigter Kaliumchloridlösung zunächst klar und erst nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefässwandung, fällt ein grünlichweisses Pulver aus, welches erst bei 700facher Vergrösserung aus rhombischen Kryställchen zusammengesetzt erscheint.

Eine 10 %ige Lösung von Bariumchlorid verhält sich analog.

Eine ebensolche Lösung von Silbernitrat scheidet sofort einen graugrünen mikrokrystallinen Niederschlag aus.

Auf das Verhalten von Ammoniak gegen Lösungen des Ammoniumsalzes wird später zurückgekommen werden.

1. Umsetzung von $3\,(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$ mit Kaliumchlorid.

Der durch gestörte Krystallisation in oben angegebener Weise erhaltene, fein krystallinische Niederschlag, wird schnell mit wenig kaltem Wasser gewaschen und

auf Ton an der Luft getrocknet. Ein Teil wurde umkrystallisiert aus Wasser bei 70°.

(In der folgenden Zusammenstellung beziehen sich die mit einem Stern (*) bezeichneten Werte auf die umkrystallisierten Substanzen.)

Aus denselben ist ersichtlich, dass sich der Körper unzersetzt umkrystallisieren lässt.

Analyse:

Angewandte Subst.	Gefunden in gr.	Prozente	
0,5710 gr.	0,3976 MoO_3	69,12 MoO_3	
0,4963 „	0,3450 „	69,11 „	
*0,8594 „	0,5978 „	69,10 „	69,11
*1,0936 „	0,7600 „	69,13 „	
0,5710 „	0,0304 Co	5,33 Co	
0,4963 „	0,0266 „	5,36 „	
*0,8594 „	0,0460 „	5,35 „	5,35
0,7758 „	0,0416 „	5,36 „	
0,5482 „	0,1452 K_2SO_4	12,93 K_2O	13,26
0,8564 „	0,1761	13,59 „	
*0,2347 „	titrirt	0,72 O disp.	
*0,1845 „	„	0,71 „	
0,2384 „	„	0,710 „	0,71
0,2895 „	„	0,70 „	

Aus der Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs und des Kobalts ergibt sich wiederum

$$\text{Co} : \text{O disp.} = 5{,}35/_{59} : 0{,}71/_{16}$$
$$= 0{,}091 : 0{,}045$$
$$= 2 : 1$$

woraus sich das Molekularverhältnis

	Co als		Co als				
= K_2O	:	CoO	:	CoO_2	:	MoO_3	: H_2O
= $\frac{13,26}{94}$	:	$\frac{2,68}{59}$	:	$\frac{2,68}{59}$	:	$\frac{69,11}{144}$	: $\frac{10,11}{18}$
= 0,141	:	0,0454	:	0,0454	:	0,48	: 0,564
= 3,15	:	1	:	1	:	10,59	: 12,4

Die Formelrechnung stellt sich hier wie folgt:

Es verhalten sich $K_2O : MoO_3 =$

$$= \frac{0,141}{0,479} = \frac{1}{3,4} = \frac{3}{10,2}$$

während das Verhältnis

$$CoO : CoO_2 : MoO_3 = 1 : 1 : 10,59$$

ist. Auf Grund der oben (Seite 16) angestellten Überlegungen muss man sich für das Verhältnis

$$3\,K_2O : CoO : CoO_2 : 10\,MoO_3$$

entschliessen, wird also den Faktor für CoO_2 auf 0,0475 annehmen und demnach $\frac{0,564}{0,0475} = 11$ oder 12 Mol. · H_2O annehmen.

Die Formel der Verbindung ist dann

	Berechnet für			Gefunden im Mittel		Berechnet für		
$3\,K_2O$	282	13,40	+0,14	13,26	+0,26	13,52	282	$2\,K_2O$
CoO	75	3,56	+0,16	3,40	+0,19	3,59	75	CoO
CoO_2	91	4,33	+0,21	4,12	+0,24	4,36	91	CoO_2
$10MoO_3$	1440	68,44	—0,67	69,11	—0,08	69,03	1440	$10MoO_3$
$12\,H_2O$	216	10,27	+0,16	10,11	—0,62	9,49	198	$11\,H_2O$
	2104	100,01				99,99	2086	

Die Differenzen liegen für K_2O, CoO und CoO_2 innerhalb der Fehlerquellen und lassen eine Entscheidung zwischen beiden Formeln nicht zu. Der aus der Differenz berechnete Wert für Wasser kommt nicht in Betracht, dagegen zeigen die für Molybdäntrioxyd sich berechneten Werte zweifelsohne die Richtigkeit der zweiten Formel, sodass der Verbindung die Zusammensetzung

$$\mathbf{3\,K_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10\,MoO_3 + 11\,H_2O}$$

zu geben ist.

Vergleicht man diese Formel mit derjenigen des Ausgangsproduktes, so erkennt man, dass hier die Basizität erhalten bleibt, der saure Gesamtcharakter um zwei Moleküle ärmer erscheint.

2. Umsetzung von
$3 (NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12 MoO_3 + 20 H_2O$
mit Bariumchlorid.

Der analog wie die Kaliumverbindung erhaltene Körper, ergab folgende Werte

Angewandte Subst.	Gefunden in gr.	Prozente	
0,4621 gr.	0,3083 MoO_3	66,07 MoO_3	
1,0020 „	0,6653 „	66,13 „	
0,4621 „	0,0248 Co	5,36 Co	
1,0020 „	0,0844 $BaSO_4$	10,68 BaO	
0,2722 „	titrirt	1,15 $(NH_4)_2O$	1,145
0,1257 „	„	1,137 „	
0,2436 „	„	1,14 „	
0,2473 „	„	0,72 O disp.	
0,1877 „	„	0,72 „	

Das Verhältnis von Kobalt zum Sauerstoff ist also

$$\text{Co} : \text{O disp.} = 5,36/_{59} : 0,72/_{16}$$
$$= 0,09 : 0,045$$
$$= 2 : 1$$

Somit haben wir das Molekularverhältnis

$(NH_4)_2O$	BaO	Co als CoO	Co als CoO_2	MoO_3	H_2O
$\frac{1,145}{52}$	$\frac{10,68}{153}$	$\frac{2,68}{59}$	$\frac{2,68}{59}$	$\frac{66,10}{144}$	$\frac{14,55}{18}$
0,022 :	0,069 :	0,045 :	0,045 :	0,458 :	0,808
1 :	3 :	2 :	2 :	20 :	36,72

Der Verbindung käme also die Formel

$$\mathbf{(NH_4)_2O \cdot 3 BaO \cdot 2 CoO \cdot 2 CoO_2 \cdot 20 MoO_3 + 35 H_2O}$$

zu. Dies ist offenbar dahin zu deuten, dass entweder eine Verbindung

$$\left\{ \begin{array}{l} (NH_4)_2O \cdot BaO \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10 MoO_3 + XH_2O \\ 2 BaO \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10 MoO_3 + XH_2O \end{array} \right.$$

vorliegt, oder, dass ein Körper

$$3\,BaO \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10\,MoO_3 + XH_2O$$

vorhanden ist, indem der vierte Teil des BaO durch $(NH_4)_2O$ vertreten ist.

Gleichgültig, welche Anschauung man hat, so ist doch in jedem Fall ersichtlich, dass auch hier der saure Gesamtkomplex sich in gleicher Weise, wie bei der Umsetzung mit Kaliumchlorid, ändert, gleichzeitig aber auch die Basizität geringer wird.

b) Ammoniumverbindung $3\,(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$ aus Kobaltoacetat und Ammoniumpermolybdat.

Die nach den Angaben von Muthmann und Nagel[1]) aus 20 %igem Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumparamolybdat dargestellte Verbindung

$$3\,(NH_4)_2O \cdot 5\,MoO_3 \cdot 2\,MoO_4 + 6\,H_2O$$

wurde zu einer 15 %igen Lösung in Wasser gelöst und 200 cm³ dieser Lösung mit 100 cm³ einer 3,88 %igen Lösung von Kobaltoacetat versetzt. Auch hier trat die Reaktion erst beim Kochen ein, es entwickelte sich Sauerstoff und es erfolgte die Farbenveränderung in der oben beschriebenen Weise. Nach dem Konzentrieren der Lösung erhielt man auch hier grüne Krystalle, deren Analysen zu folgenden Werten führten:

Angewandte Subst.	Gefunden in gr.	Prozente	
1,4534 gr.	1,0437 MoO_3	71,81 MoO_3	71,85
0,7737 „	0,5563 „	71,90 „	
0,7737 „	0,0416 Co	5,35 Co	5,31
1,2220 „	0,0643 „	5,26 „	
0,4065 „	titriert	6,39 $(NH_4)_2O$	6,37
0,2345 „	„	6,35 „	
0,2895 „	„	0,72 O disp.	

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie 1900, Bd. 24, S. 65.

Verhältnis von Kobalt: disp. Sauerstoff.

$$\text{Co} : \text{O disp.} = 5{,}31/_{59} : 0{,}72/_{16}$$
$$= 0{,}090 : 0{,}045$$
$$= 2 : 1$$

Daraus folgt wieder das Molekularverhältnis:

		Co als	Co als		
=	$(NH_4)_2O$	: CoO	: CoO_2	: MoO_3	: H_2O
=	$\frac{6{,}37}{52}$	: $\frac{2{,}65}{59}$	: $\frac{2{,}65}{59}$	: $\frac{71{,}85}{144}$	: $\frac{14{,}32}{18}$
=	0,123	: 0,0449	: 0,0449	: 0,499	: 0,795
=	2,73	: 1	: 1	: 11,11	: 17,71

und auf Grund der Seite 18/19 angestellten Überlegungen die **Formel: 3 $(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\ MoO_3 + 20\ H_2O$.**

	Berechnet für:		Gefunden im Mittel:
3 $(NH_4)_2O$	156	6,47	6,37
CoO	75	3,11	3,37
CoO_2	91	3,76	4,09
12 MoO_3	1728	71,70	71,85
20 H_2O	360	14.94	14,32
	2410	99,98	100.—

Der Körper ist also identisch mit dem vermittelst Persulfat erhaltenen.

Dasselbe ist der Fall, wenn man die

c) Ammoniumverbindung 3 $(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\ MoO_3 + 20\ H_2O$ erhalten aus Kobaltoacetat, Ammoniumparamolybdat und 3,6 %igem Wasserstoffsuperoxyd

untersucht.

Lässt man gleiche Volumteile einer 3,88 %igen Kobaltoacetat-Lösung, einer 20 %igen Ammoniumparamolybdat-Lösung und 3,6 %iges H_2O_2 aufeinander einwirken und erhitzt zum Kochen, so erhält man wieder eine tiefgrüne Lösung, aus welcher sich wieder die hellgrünen Krystalle ausscheiden. Daneben treten aber in geringer

Menge viel dunkler gefärbte, schwarzgrüne Krystalle auf, die nur mechanisch von den anderen getrennt werden konnten und auf deren Zusammensetzung weiter unten zurückgekommen wird.

Die hellgrünen Krystalle erwiesen sich identisch mit den bisher beschriebenen.

Analyse:

Angewandte Subst.	Gefunden in gr.	Prozente	
0,9124 gr.	0,6576 MoO_3	71,65 MoO_3	71,76
* 1,1410 „	0,8224 „	71,87 „	
* 1,1410 „	0,0604 Co	5,31 Co	5,34
0,7124 „	0,0460 „	5,36 „	
0,5280 „	titrirt	6,28 $(NH_4)_2O$	6,32
0,2947 „	„	6,36 „	
0,2351 „	„	0,71 O disp.	

Aus dem disponiblen Sauerstoff ergibt sich analog wie früher Co : O disp. $= 5{,}34/_{59} : 0{,}71/_{16}$

$= 0{,}0905 : 0{,}0444$

$= 2 : 1$

Das Molekularverhältnis ist hier

		Co als	Co als		
=	$(NH_4)_2O$	: CoO	: CoO_2	: MoO_3	: H_2O
=	$\frac{6{,}32}{52}$	: $\frac{2{,}67}{59}$	: $\frac{2{,}67}{59}$	: $\frac{71{,}76}{144}$	: $\frac{14{,}41}{18}$
=	0,122	: 0,0453	: 0,0453	: 0,49	: 0,80
	2,73	: 1	: 1	: 10,9	: 17,6

Auch hier ergibt sich aus den früher angegebenen Gründen für die Verbindung die Annahme der

Formel: $3\,(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
$3\,(NH_4)_2O$	156	6,47	6,32
CoO	75	3,11	3,39
CoO_2	91	3,76	4,12
$12\,MoO_3$	1728	71,70	71,76
$20\,H_2O$	360	14,94	14,41
	2410	99,98	100.00

*) Seite 22.

IV. $2\,(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10\,MoO_3 + 12\,H_2O$.

Wendet man statt des 3,5 %igen, 18 %iges Wasserstoffsuperoxyd an und lässt 400 cm^3 Kobaltoacetatlösung von 3,88 %, 300 cm^3 25 %iger Ammoniumparamolybdatlösung und 100 cm^3 18 %iges Wasserstoffsuperoxyd aufeinander einwirken, so entwickelt sich beim Erwärmen sehr lebhaft Sauerstoff und die Lösung ist nach Aufhören derselben intensiv dunkelgrün gefärbt. Auch hierbei bildeten sich, allerdings in geringerer Menge, hellgrüne Krystalle und in grösseren Mengen das bei dem vorigen Versuche bereits beobachtete schwarzgrüne Produkt. Beide Körper konnten durch mechanisches Auslesen voneinander getrennt und durch Umkrystallisation aus Wasser von 70° gereinigt werden.

Die hellgrüne Verbindung * ist wieder identisch mit der eben beschriebenen.

Die dunkle Verbindung hat die folgende Zusammensetzung:

Analysenresultate:

Angew. Subst.	Gefunden in gr.	Prozente	
0,4467 gr.	0,3358 MoO_3	74,79 MoO_3	74,75
0,5560 „	0,4194 „	74,71 „	
0,5560 „	0,0348 Co	6,30 Co	6,28
0,4467 „	0,0280 „	6,26 „	
0,1119 „	titrirt	5,48 $(NH_4)_2O$	5,50
0,2947 „	„	5,51 „	
0,2530 „	„	0,78 O disp.	0,775
0,1574 „	„	0,77 „ „	

* Die betreffenden Werte finden sich mit (*) bezeichnet auf Seite 21 angegeben.

Hier haben wir das Verhältnis:

$$\text{Co : O disp.} = \frac{6{,}28}{59} : \frac{0{,}775}{16}$$

$$= 0{,}1064 : 0{,}0484$$

$$2{,}203 : 1$$

Während bei den oben mitgeteilten Analysen dasselbe stets genau 2 : 1 war, ist dasselbe hier etwas verschoben und man könnte daher ähnlich wie bei den Permanganaten (vergleiche Z. f. anorg. Chem., Bd. 24, 71) die Annahme machen, dass ausser Kobaltdioxyd noch eine geringe Menge Kobaltooxyd in dem Körper vorhanden sei. Es würde sich dann die folgende Berechnung aufstellen lassen:

Es verhalten sich

$$O : Co : CoO_2 = 16 : 59 : 91 = 0{,}775 : 2{,}858 : 4{,}408$$

d. h. es sind 4,41 % CoO_2 vorhanden. Von den 6,28 % Co sind also 6,28 — 2,858 = 3,422 Co als CoO zugegen, die nach der Gleichung Co : CoO = 59 : 75 = 3,422 : X entsprechen würden: 4,35 % CoO.

Demgemäss würde sich die Formelberechnung wie folgt stellen:

Es verhalten sich

	$(NH_4)_2O$	: CoO	: CoO_2	: MoO_3	: H_2O
=	5,50	: 4,35	: 4,41	: 74,75	: 10,99
=	0,106	: 0,058	: 0,047	: 0,519	: 0,606
=	2,27	: 1,23	: 1	: 11,04	: 12,9
	2,5		: 1	: 11	: 13

Man könnte also hier die Existenz einer Verbindung, die auf 1 Mol. CoO_2 11 Mol. MoO_3 enthält und in welcher $(\overset{I}{R}_2\overset{II}{R})O : MoO_3 = 1 : 4{,}4$ ist, annehmen.

Berücksichtigt man aber, dass sich $(NH_4)_2O : MoO_3$ genau wie 1 : 5 wie 2 : 10 verhält, dass auch eine Kaliumverbindung mit dem gleichen Verhältnis, wie Seite 17 gezeigt, existiert und eine Zweite später (Seite 25) be-

schrieben werden soll, so erscheint es berechtigt, auch hier das Vorliegen von Co : O disp. = 2 : 1, d. h. die Hälfte des Kobalts als Kobaltooxyd, die andere als Kobaltdioxyd anzunehmen und die folgende Molekularverhältnisberechnung aufzustellen:

Es verhalten sich

			Co als		Co als				
	$(NH_4)_2O$	:	CoO	:	CoO_2	:	MoO_3	:	H_3O
=	$\frac{5{,}50}{52}$	:	$\frac{3{,}14}{59}$	:	$\frac{3{,}14}{59}$	:	$\frac{74{,}75}{144}$	:	$\frac{10{,}92}{18}$
=	0,106	:	0,0532	:	0,0532	:	0,519	:	0,606
=	1,99	:	1	:	1	:	9,99	:	11,39

Hieraus ergibt sich die *Formel:*

$$\mathbf{2\,(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10\,MoO_3 + 12\,H_2O}$$

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
$2\,(NH_4)_2O$	104	5,39	5,50
CoO	75	3,90	3,99
CoO_2	91	4,72	4,84
$10\,MoO_3$	1440	74,77	74,75
$12\,H_2O$	216	11,27	10,92
	1926	100,05	100,00

Es liegt hier also eine zweite hierher gehörende Ammoniumverbindung vor.

Der Körper löst sich in Wasser leicht und erscheint in einer dicken Flüssigkeitsschicht im durchfallenden Licht rötlich, im auffallenden schwarzgrün. Das spezifische Gewicht einer kaltgesättigten Lösung beträgt 1,0096.

Auf Zusatz einer kaltgesättigten Kaliumchloridlösung bleibt die Lösung des Körpers anfangs klar und erst nach und nach, aber besonders beim Reiben der Gefässwandung, setzt sich ein ebenfalls stark dunkel olivengrüner Niederschlag ab, aus mikrokrystallinischen Rhomboedern bestehend.

Analog verhält sich eine 10 %ige Chlorbariumlösung.

Eine Silbernitratlösung, von derselben Konzentration, scheidet sofort einen voluminösen, hellgrün gefärbten Niederschlag aus.

Auf das Verhalten der Lösung gegen Ammoniak wird später noch hingewiesen werden.

1. Umsetzung der Ammoniumverbindung: $2\,(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10\,MoO_3 + 12\,H_2O$ mit Kaliumchlorid.

Eine 4%ige Lösung der dunkelgrünen Ammoniumverbindung wurde mit Kaliumchlorid umgesetzt. Es schied sich nach dem Umrühren ein olivengrünes, fein krystallinisches Pulver ab, welches abgesaugt, rasch einmal mit Wasser abgespült und auf Ton getrocknet wurde.

Analysenergebnisse:

Angewandte Subst.	Gefunden in gr.	Prozente
0,7978 gr.	0,5628 MoO_3	70,54 MoO_3
0,7978 „	0,2966 K_2SO_4	11,54 K_2O
0,7978 „	0,0420 Co	5,26 Co
0,1411 „	titrirt	0,72 $(NH_4)_2O$

Das Verhältnis von Co zu Sauerstoff

$$\begin{aligned} Co : O\ \text{disp.} &= 5{,}26/_{59} : 0{,}72/_{16} \\ &= 0{,}089 : 0{,}045 \\ &= 2 : 1 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich das Molekularverhältnis

$$\begin{array}{cccccccccc} & & & \text{Co als} & & \text{Co als} & & & & \\ & K_2O & : & CoO & : & CoO_2 & : & MoO_3 & : & H_2O \\ = & \frac{11{,}54}{94} & : & \frac{2{,}63}{59} & : & \frac{2{,}63}{59} & : & \frac{70{,}54}{144} & : & \frac{11{,}80}{18} \\ = & 0{,}122 & : & 0{,}043 & : & 0{,}043 & : & 0{,}49 & : & 0{,}58 \\ = & 2{,}84 & : & 1 & : & 1 & : & 11{,}4 & : & 13{,}5 \end{array}$$

Das Verhältnis $\frac{K_2O}{MoO_3} = \frac{0,122}{0,490} = \frac{1}{4} = \frac{3}{12}$

ist auch hier für die Wahl der Forme massgebend, obgleich $\frac{CoO}{MoO_3} = \frac{0,043}{0,49} = \frac{1}{11,4}$ ist.

Formel:

$$3\ K_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\ MoO_3 + 15\ H_2O.$$

Zusammenstellung:

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
3 K_2O	282	11,53	11,54
CoO	75	3,07	3,23
CoO_2	91	3,73	3,89
12 MoO_3	1728	70,64	70,54
15 H_2O	270	10,10	10,80
	2446	99,07	100,00

In Wasser ist der Körper wiederum mit grüner Farbe leicht löslich.

Die Umsetzung des Ammoniumsalzes verläuft also in der Weise, dass die Basizität — im Vergleich zum Ausgangsprodukt — um 1 Molekül wächst, der saure Gesamtkomplex um 2 Moleküle reicher wird.

2. Umsetzung der Ammoniumverbindung $2\ (NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10\ MoO_3 + 12\ H_2O$ mit Bariumchlorid.

Der durch gestörte Krystallisation in oben angeführter Weise erhaltene Körper wird schnell 2—3 Mal mit kaltem Wasser abgespült, abgesaugt und noch auf Ton getrocknet.

Die folgende Zusammenstellung gibt Aufschluss über die Zusammensetzung dieses Körpers:

Angewandte Subst.	Gefunden in gr.	Prozente	
0.5760 gr.	0,3196 MoO_3	54,88 MoO_3	54,92
0,7462 „	0,4211 „	54,96 „	
0,7462 „	0,0350 Co	4,69 Co	4,695
0,5760 „	0,0270 „	4,70 „	
0,3452 „	titrirt	0,72 O disp.	0,72
0,2145 „	„	0,715 „	
0,7462 „	0.2186 $BaSO_4$	19,24 BaO	

Aus der Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs ergibt sich Co : O disp. $= 4{,}7/_{59} : 0{,}72/_{16}$

$= 0{,}079 : 0{,}04$

$= 2 : 1$

Daraus das Molekularverhältnis:

BaO	Co als CoO	Co als CoO_2	MoO_3	H_2O
$\frac{19{,}24}{153}$	$\frac{2{,}35}{59}$	$\frac{2{,}35}{59}$	$\frac{54{,}92}{144}$	$\frac{19{,}23}{18}$
0,125	0,0398	0,0398	0,3814	1,06
3,1	1	1	9,5	25

und die Formel:

$$3\,BaO \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 9\,MoO_3 + 25\,H_2O.$$

Zusammenstellung:

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
3 BaO	459	19,35	19,24
CoO	75	3,12	2,99
CoO_2	91	3,83	3,62
9 MoO_3	1296	54,66	54,92
25 H_2O	450	18,98	19,23
	2371	99,94	100.00

Hier wächst die Basizität und nicht die Azidität.

V. Direkte Darstellung von Kaliumverbindungen.

70 cm³ einer 10 %igen Kobaltoacetatlösung wurden mit 120 cm³ einer 10 %igen von Kaliumpersulfat gemengt und

dieses Gemisch unter beständigem Umrühren, in eine solche von 20 gr. Kaliumparamolybdat in 500 cm^3 Wasser bei Siedhitze eingetragen.

Ein anfangs entstehender violetter Niederschlag löst sich bei fortgesetztem Kochen auf und die Lösung färbt sich wieder grün. Sie wird sofort filtriert und lässt beim Erkalten hellgrüne Krystalle neben weissen, aus Kaliumtrimolybdat bestehende Nädelchen, ausfallen. Durch Umkrystallisation lässt sich der grüne Körper leicht reinigen und zeigt dann die weiter unten angegebene Zusammensetzung. Auch weitere Anschüsse enthalten dasselbe Produkt.

Noch auf anderem Wege lässt sich dieselbe Verbindung direkt darstellen:

In ein zum Sieden erhitztes Gemenge von je 200 cm^3 3,2 %igem Kobaltoacetat und 10 %igem Ammoniumpermolybdat lässt man langsam 200 cm^3 einer kaltgesättigten Kaliumchloridlösung einfliessen. Auch hier entwickelt sich Sauerstoff und tritt grüne Färbung ein. Im übrigen verläuft die Bildung der Krystalle wie dies oben beschrieben wurde.

In der folgenden Tabelle beziehen sich die mit (*) Stern bezeichneten Werte auf das nach dieser Methode hergestellte Präparat.

Analysenergebnisse:

Angewandte Subst.	Gefunden in gr.	Prozente	
0,7397 gr.	0,5136 MoO_3	69,06 MoO_3	69,10
1,3702 „	0,9472 „	69,13 „	
*0,5150 „	0,3556 „	69,10 „	
0,7397 „	0,0390 Co	5,28 Co	5,32
1,3702 „	0,0728 „	5,32 „	
*0,5150 „	0,0252 „	5,35 „	
*0,5150 „	0,1296 K_2SO_4	13,59 K_2O	13,33
0,7397 „	0,1974 „	13,06 „	
0,3223 „	titrirt	0,71 O disp.	
*0,2112 „	„	0,71 „ „	

Aus der Berechnung von Sauerstoff und Kobalt folgt:

$$Co : O \text{ disp.} = 5{,}32/_{59} : 0{,}71/_{16}$$
$$= 0{,}030 : 0{,}044$$
$$= 2 : 1$$

Molekularverhältnis:

	Co als	Co als		
K_2O	: CoO	: CoO_2	: MoO_3	: H_2O
$= \frac{13{,}33}{94}$	: $\frac{2{,}66}{59}$	: $\frac{2{,}66}{59}$	: $\frac{69{,}10}{144}$	: $\frac{10{,}10}{18}$
= 0,142	: 0,0450	: 0,0450	: 0,48	: 0,561
= 3,15	: 1	: 1	: 10,67	: 12,5

Aber weder die Formel

$$3\, K_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 11\, MoO_3 \cdot 13\, H_2O$$

noch diejenige

$$3\, K_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10\, MoO_3 \cdot 13\, H_2O$$

enspricht den gefundenen Werten, wohl aber diejenige

$$\mathbf{3\, K_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 10\, MoO_3 + 11\, H_2O.}$$

Zusammenstellung:

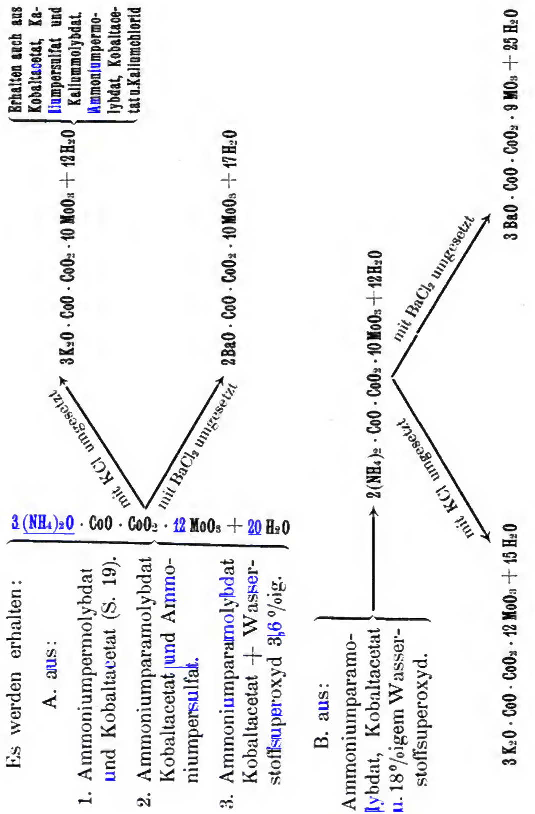
Berechnet für			Berechnet für			Gefunden im Mittel
2 K_2O	282	12,44	3 K_2O	282	13,28	13,33
CoO	75	3,29	CoO	75	3,53	3,375
CoO_2	91	4,01	CoO_2	91	4,28	4,09
11 MoO_3	1584	69,90	10 MoO_3	1440	67,86	69,10
13 H_2O	234	10,32	13 H_2O	234	11,02	10,10
	2266 ·	99,76		2122 ·	99,97	100

Berechnet für		
3 K_2O	282	13,52
CoO	75	3,59
CoO_2	91	4,36
10 MoO_3	1440	69,03
11 H_2O	198	9,49
	2086 ·	99,99

Es liegt also hier ein der früher beschriebenen Kaliumverbindung gleicher Körper vor.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

Überblickt man die Resultate dieser Arbeit, so ergibt sich folgendes:



Ordnen wir die Körper nach steigendem Molybdängehalt, so haben wir:

1.	$3\,BaO$	· CoO	· CoO_2	· $9\,MoO_3$
2.	$2(NH_4)_2O$	· CoO	· CoO_2	· $10\,MoO_3$
3.	$2\,BaO$	· CoO	· CoO_2	· $10\,MoO_3$
4.	$3\,K_2O$	· CoO	· CoO_2	· $10\,MoO_3$
5.	$3(NH_4)_2O$	· CoO	· CoO_2	· $12\,MoO_3$
6.	$3\,K_2O$	· CoO	· CoO_2	· $12\,MoO_3$

Diese Körper könnten als Derivate des Kobaltdioxyds, in denen Kobaltooxyd dieselbe Rolle wie die Basis spielt, betrachtet werden.

Dann ist:

$$1 = 4\,\overset{II}{R}O \cdot CoO_2 \cdot 9\,MoO_3$$

$$2 = 3\,(\overset{I}{R}_2\overset{II}{R})O \cdot CoO_2 \cdot 10\,MoO_3$$

$$3 = 3\,\overset{II}{R}O \cdot CoO_2 \cdot 10\,MoO_3$$

$$4 = 4\,(\overset{I}{R}_2\overset{II}{R})O \cdot CoO_2 \cdot 10\,MoO_3$$

$$5 \text{ und } 6 = 4\,(\overset{I}{R}_2\overset{II}{R})O \cdot CoO_2 \cdot 12\,MoO_3$$

Es würde dann, wie ein Vergleich mit der auf Seite 6 gegebenen Tabelle zeigt, in den Verbindungen 2, 3 und 4 eine vollständige Analogie mit den Permanganmolybdaten vorliegen, im Körper 1 eine solche, bis auf den Gehalt an Base, während Permanganmolybdate mit 12 Mol MoO_3 nicht bislang hergestellt werden konnten.

Aber es wäre auch zulässig, die Verbindungen aufzufassen als Derivate des Kobaltioxydes, ihnen also die folgenden Formeln zu geben:

1.	$3\,BaO$	· Co_2O_3	· $9\,MoO_3$
2.	$2\,(NH_4)_2O$	· Co_2O_3	· $10\,MoO_3$
3.	$2\,BaO$	· Co_2O_3	· $10\,MoO_3$
4.	$3\,K_2O$	· Co_2O_3	· $10\,MoO_3$
5.	$3\,(NH_4)_2O$	· Co_2O_3	· $12\,MoO_3$
6.	$3\,K_2O$	· Co_2O_3	· $12\,MoO_3$

VII. Folgerungen.

Für diese Annahme spricht:

1. das konstante Verhältnis von CoO : CoO_2;
2. das Verhalten der Körper gegen Ammoniak, welches damit keine Fällung, sondern direkt Kobaltiammine gibt;
3. die grüne Farbe derselben, welche sich ebenfalls bei Hydraten des Kobaltioxydes und Kobaltammins wiederfindet;
4. der folgende Umstand:

Es sind bereits die folgenden Körper bekannt:

$3\,(NH_4)_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$
$3\,K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$
$3\,(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$
$3\,K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$
$3\,(NH_4)_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 + 20\,H_2O$

welche vollständig den hier besprochenen Molybdänverbindungen mit 12 Mol entsprechen würden.

Für die Richtigkeit dieser Annahme scheinen einige Leitfähigkeitsbestimmungen zu sprechen, die bei 18° C. mit maximaler Temperaturschwankung von $^1/_{10}$° C. ausgeführt wurden.

Dieselben ergaben folgendes:

1. Ammoniumperkobaltmolybdat (3 : 1 : 1 : 12 + 20 H_2O).

2,5881 gr. wurden abgewogen und auf 343,6 cm^3 Wasser verdünnt.

Verdünnung	Wert λ.
$^1/_{32}$	224,00
$^1/_{64}$	198,23
$^1/_{128}$	192,77
$^1/_{256}$	182,72
$^1/_{512}$	175,81
$^1/_{1024}$	169,40
$^1/_{2048}$	163,38
λ 32 — λ 2048 =	60,62

2. Ammoniumsalz (2 : 1 : 1 : 10 + 12 H_2O).

Es wurden 2,8328 gr. Substanz abgewogen und in 470,7 cm^3 Wasser gelöst.

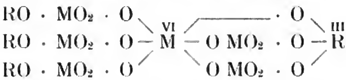
Verdünnung	Wert λ.
$^1/_{32}$	219,80
$^1/_{64}$	190,18
$^1/_{128}$	182,72
$^1/_{256}$	171,50
$^1/_{512}$	167,80
$^1/_{1024}$	161,51
$^1/_{2048}$	156,04

$$\lambda\, 32 - \lambda\, 2048 = 64{,}76$$

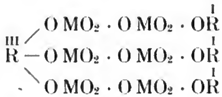
Es würde also dem Komplex von 12 Molybdänsäureresten die Rolle einer sechsbasischen Säure zukommen und die allgemeine Formel dieser Körper als

$$\overset{I}{R}_6\,\overset{III}{R}\,Mo_6\,O_{21} + X\,H_2O$$

zu schreiben sein, was auf die Konstitution



zurückzuführen wäre, während die Formel von Doppelsalzen



ausgeschlossen erscheint.

Inhalt.